電子セラミックスと金属の濡れ

湘南工科大学 材料工学科 杉原 淳, 岡崎 清

Sunao Sugihara and Kiyoshi Okazaki: Wetting Study of Electroceramics and Metals.

Wetting studies were carried out with electroceramics such as BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ and $\text{Ba}_2\text{Y}_1\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ as the bases on which Ag and Ni were put in the vacuum at slightly higher temperatures than melting point of the metal, and a contact angle was measured. And the effect of lead borosilicate glass on the wetting was studied with Ag containing the frit. For the cross sectional interfaces, EPMA analysis is revealed that no Ag diffused into the base and the frit contributed to the interfacial reaction.

(Received August 28, 1990)

1 緒言

電子セラミックスと金属の濡れ性の検討はいくつかの点で重要である。まず、電子部品としての金属の接着は不可欠である。さらに、新規の複合材料の開発においても、異種のセラミックス同士の接合、金属に対するコーティング材、ガラス/金属系のシール材の開発など、濡れ性の点から検討を要する。経験的かつ実用的には、電極にガラスフリットを添加し、その濡れ性を改善して接合性を上げている。このような応用面と同時に、接着の機構やそれらの界面の微細構造の解明も基礎研究の観点から重要である。

濡れに関する研究はかなり以前から行われているが、多くの研究は金属/金属系やガラス/金属系に関するものである。例えば、 Cu-Ag 系¹⁾、 Fe-Ag 系²⁾、 Ni-Ag 系³⁾等があり、またガラス/金属系では、 $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ とPt, Au, Feの系⁴⁾さらには、ほうけい酸鉛ガラスとAg, Au, Ptの系⁵⁾等がある。ガラス系では酸化還元反応における自由エネルギー変化の観点で議論されている。さらに最近では、 Ag-Cu-Ti 合金とSiC, TiCなどのセラミックスの系⁶⁾についての研究もあり、この報告では微細構造を詳しく検討している。

従来の研究でも何が濡れ、何が濡れないかの予測は部分的には、ある程度可能と言われているが、濡れの機構も含めて完全に予測する事は困難である。本研究では、セラミックス/金属の系とガラスフリット/Ag/ BaTiO_3 の系について濡れ性を検討した。

2 実験方法

実験装置は高温界面張力測定装置(東京工業社製)を用い、 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ torrの真空中で行った。温度プログラマーにより試料に応じて所定の温度に上げ、カメラを通して濡れ状態を逐一観察し、写真撮影を行い、接触角を求めた。装置の概要をFig. 1に示す。電気炉はカーボン発熱体で、PtRh (13%) - Ptを使用している。基盤として用いたセラミックスの一つである、 BaTiO_3 (以下BT)は 1300°C で焼結したTiリッチなものでNd等、他の希土類を含んでいる。またCaを含むものも使用した。次

Fig. 1 Schematic diagram of sessile drop furnace.

の基盤は $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (以下PZT)であり、 PbTiO_3 が43%、 PbZrO_3 が57%の標準的な試料である。3番目の基盤は高温酸化物超電導体、 $\text{Ba}_2\text{Y}_1\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (以下YBCO)を約 850°C で焼結したものを使用した。セラミックスの大きさは直径が約10mm厚さが約0.7~2mmのディスク状のものである。また、これらに載せる金属はAgまたはNiであり、約30~350mgの塊状の試料である。ガラスフリットはほうけい酸鉛系であり軟化点は約 560°C である。これをAgの中へ、それぞれ5, 20, 40重量%添加して濡れ実験に供した。断面評価のため、実験後の試料を軸方向に切斷しSEM(日立2100)及びEPMA(島津8705)によって観察と分析を行った。

3 結果と考察

3.1 金属とセラミックスの系

それぞれの温度による濡れ状態の写真をPhoto. 1~2に示した。Agの場合、融点を越えた 974°C において、ほぼ瞬間的に半球状になり、濡れは進行しなかった(Photo. 1-a)。Niの場合は融点付近から比較的徐々に半球状になったが、Agと同様に濡れの進行は見られず、接触角はほぼ 90° であった(Photo. 1-b)。また、基盤がP

ZTの場合、Agが小さくなっているが (Photo. 2-a), その原因は固相/液相間の界面張力が固相/気相間の界面張力よりも大きく、表面積を減少させる力が働いたことによると考えられる。

次にPhoto. 2-bに示すように、基盤がYBCOの場合のAgは融点付近から半球状を呈し温度が上がるに従い、濡れが進行し、接触角は 60° であった。

セラミックス基盤上に熔融金属を置いた場合の接触角 θ を測定して、次の式により結合エネルギー W に換算することができる。

$$W = \gamma_{\text{metal}} (1 + \cos \theta) \quad \text{----- (1)}$$

ここで、 γ_{metal} は金属の表面エネルギーを表し、Agの場合、 920 mJ m^{-2} を使用した³⁾。この結果、Ag/BT系の結合エネルギー W は θ が 90° から 920 mJ m^{-2} になり、Ag/PZT系の θ は 80° から、 W は 1080 mJ m^{-2} と計算される。一方YBCOの θ は 60° であるから、 1380 mJ m^{-2} と計算される。今後、結合エネルギーを破壊強度の観点から評価することも必要である。

Photo. 1 Wetting of BaTiO₃ by Ag (a) and Ni (b).

Ag/BT系の断面をSEM観察した結果をPhoto. 3に示す。この結果からAgはBT相へは拡散していないことが分かった。同様に、Ni/BT系についてもSEM観察した結果、BT相に若干のNiが検出されていることが分かった。

以上の結果及びAg, Cu, Pbの金属の還元ポテンシャルはそれぞれ、0.80, 0.34, -0.13 Vと知られていることから、界面での化学反応の可能性を考察した。

Photo. 2 Wetting of Pb(Zr,Ti)O₃ by Ag (a) and Ba₂Y₁Cu₃O_{7-x} by Ag (b).

Phot. 3 X-ray line scans for Ag across the interfaces of Ag/BaTiO₃.

Ag/PZT系では、
 $\text{PbO} \rightarrow \text{Pb} + \text{O}$ と
 $2 \text{Ag} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}$
 のredox反応が起こっていると考えられるが、Ag₂Oは容易に分解され、Agは基盤へ拡散していない。高温酸化物超電導体の場合、AgをYBCOの上に設置し、935°Cから950°Cで熱処理した結果、AgがYBCO焼結体の中へとけ込んだことから、これらが反応しているとの報告がある⁷⁾。この事は本研究においても、接触角が 60° と小さい、つまり濡れ性が他の系よりも大であることと一致する。

また、試料の金属Niの偏光反射解析法による膜厚測定の結果、NiOの膜は約2000Åの厚さで存在していることが分かった。また還元ポテンシャルについては、Niが-0.257V、Tiが-1.65Vと知られており、また、BaTiO₃は本実験の条件下では還元状態にある。従って、Ni/BT系では、この表面酸化物はBT中へ拡散し、NiO→Ni+O 及び

Ti³⁺→Ti⁴⁺のredox反応を起こしたと推定される。

3.2 金属/ガラス/セラミックス系

写真による観察結果について以下に述べるが、代表的な写真は40%フリットのものについてのみ示した。

1) Ag+5% frit/BaTiO₃

ガラスの軟化点(約560℃)においても、試料の形状等に変化は見られなかった。950℃付近から、徐々に全体的に丸みを帯び始め、Agの融点付近で半球状になり、接触角は130°であった。フリット無しのAgのみでは、接触角は90°であるが、これは界面張力間の式、

$(\gamma_{sv} - \gamma_{sl}) / \gamma_{lv} = \cos \theta$ から次のように考えられる。つまりフリットが入るとガラスが液化したとき、一部の成分の蒸気圧によって、この場合のフリット量では γ_{sl} の方が γ_{sv} に比べて大きく、界面で曲率を持つからである。

2) Ag+20% frit/BaTiO₃

555℃で試料の形状が変わり、約700℃を越えた時点から、膨張し始め初期の約4倍の大きさになった。また、950℃付近から膨張した状態でしばらく上下に微振動した。膨張は上記と同様に γ_{sl} が大きく、この場合のフリット量では温度の上昇と共に γ_{sv} や γ_{lv} も大きくなり、濡れの状態へと変化し、1000℃で接触角は70°になった。

3) Ag+40% frit/BaTiO₃

約700℃を越えた時点から元の大きさの倍以上になった(Photo.4)。その後、865℃付近から上下に振動し、まだ、 γ_{sl} が大きいため界面では、いくらかの曲率半径を持っている。約970℃で接触角は90°、つまり界面の平衡状態から徐々に γ_{sv} や γ_{lv} が大きくなり、1000℃において49°まで減少した。

4) フリット含有量と濡れの関係

接触している界面の幅を一次的にLとし、溶融した金属の高さをHとし、その比の温度変化をフリット量と共にFig.2に示した。写真観察において見られたように、ある温度から収縮と膨張を繰り返しながらLが大きくなっていくが、955℃の時、L/Hがどのフリット量の場合も最小になった。この付近の温度でAgが溶融していると推定されるが、950~960℃で、フリット中の一部の成分の蒸発が活発で、 $\gamma_{lv} > \gamma_{sv}$ となりHが大きくなる方向に力が働いたと考えられる。

次に3.1と同様に式(1)により結合エネルギーを求めた。その結果、フリット40%で2443.6mJm⁻²、20%

Photo. 4 Wetting behavior of Ag + 40 % frit on BaTiO₃.

Fig. 2 Temperature dependence of contact length/height ratio after wetting.

では、1234.7mJm⁻²、5%では328.6mJm⁻²となった。フリット量5%と20%のものは、断面試料作成時に割れ易かったことは、フリットのみが基盤と接着していることを示している。

3.3 界面のSEM及びEPMAによる観察

Ag+40% frit/BaTiO₃系の断面をSEMにより分析した結果、ガラスフリット中でAg粒子が球状に

なつて存在し、ガラスを含まない時と同様にAgは基盤の方へは拡散していない事が分かった。

さらに同じ系の断面をEPMAで分析した結果、ガラス相にSi, Pb, Oなどを確認したが、Baは検出されなかった。一方、Photo. 5に示すように、この同じ界面にTiが約23 μm の幅で存在していることが分かった。これがPbTiO₃の形かどうかは今後の検討を要する。いずれにしても、明らかに界面で反応が起こっていると考えられるので、そのメカニズムについて以下に考察する。

BaTiO₃をBaCO₃とTiO₂から作る時、約700℃から生成し始め、1100℃付近に達するとほとんど固相反応は終わっている⁸⁾。一方、PbOとTiO₂からPbTiO₃を作る時は、約500℃から生成し始め約800℃で反応はほぼ完了する⁹⁾。このことから、PbTiO₃の方がBaTiO₃に比べて生成自由エネルギーが低いと考えられる。また、先述のように、EPMA分析結果から界面のガラス相にTiが検出され、Baは検出されなかった。さらに、Ba²⁺、Ti²⁺、Pb²⁺らの還元ポテンシャルはそれぞれ-2.91, -1.63, -0.13 Vと知られていることから、Ba²⁺やTi²⁺はPb²⁺に比べて還元され易い。以上のことから、界面では次の反応が起こっていると考えられる。

この反応式に対するGibbsの自由エネルギー変化は次のようになる。

$$\Delta G = \Delta G_0 +$$

$$\begin{aligned} & RT \ln \{ a [\text{PbTiO}_3]_{\text{int}} \times a [\text{Ba}] \\ & \times P [\text{O}]^{1/2} \} / \{ a [\text{PbO}]_{s1} \times a [\text{BaTiO}_3] \} \end{aligned}$$

-- (3)

ここで、glはガラス、intは界面を表す。

フリット量が多いほど膨張量が大きいことはこの酸素によると考えられる。

4 結論

- 1) Ag/PZT系の接触角は80°であり、Ag/BT系(90°)よりも小さい、つまり濡れ性としては大きいと言える。これはAg/PZT系の界面において、PbOの蒸発を伴った化学反応によるものと考えた。
- 2) Ag/YBCO系の濡れも、界面でCuOを形成する化学反応が起こったものと考えた。
- 3) 他の系についても、実証しなければならないが、Ag/BT系とNi/BT系では、還元ポテンシャルの相対的な大きさと共に、基盤において中心となる金属の原子価の多価性も界面での反応に寄与すると考えられる。
- 4) フリット量とともにチタン酸バリウムの銀に対する濡

Photo. 5 EPMA analysis for the cross sectional interfaces of Ag + 40 % frit on BaTiO₃.

Titanium layer, and Titanium in the frit and BaTiO₃ at the interfaces.

れは良くなり、接触角はフリット40%, 20%, 5%でそれぞれ、49°, 70°, 130°となった。また、フリット40%を添加した試料では、その結合エネルギーは2443.6 mJ m⁻²であった。

5) 950℃~960℃において、膨張/収縮をしながら濡れていく事が分かった。これはガラス成分の特にPbOが界面反応に寄与しており、BaTiO₃と銀との界面のガラス相にTiが存在している事から、PbTiO₃を形成しているものと推定した。

文献

- 1) R.P.Sharps, A.P.Tomsia and J.A.Pask: Acta Metallurgica, 29, (1981), 855.
- 2) A.P.Tomsia, Z.Feipeng and J.A.Pask: Acta Metallurgica, 30, (1982), 1203.
- 3) V.K.Nagesh and J.A.Pask: J.Mater.Sci., 18, (1983), 2665.
- 4) J.A.Pask and R.M.Pulrath: J.Amer.Ceram.Soc., 45, (1962), 592.
- 5) V.K.Nagesh, A.P.Tomsia and J.A.Pask: J.Mater.Sci., 18 (1983), 2173.
- 6) 井関: セラミックス, 24, (1989), 1151.
- 7) 山本: セラミックス, 24, (1989), 710.
- 8) 岡崎, 吉岡, 梅谷: チタン酸バリウム実用化研究会年報 第9報, X-52-298, (1983), 66.
- 9) 岡崎: セラミック誘電体工学, 第3版, (1983), 147.